

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/082943 A1

(51) 国際特許分類: C08C 19/40, 19/06  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003814  
(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 28 日 (28.02.2005)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2004-056275 2004 年 3 月 1 日 (01.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP). 国立大学法人長岡技術科学大学 (NAGAOKA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒9402188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1 Niigata (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田代 啓 (TASHIRO, Kei) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 鈴木 康之 (SUZUKI, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 河原 成元 (KAWAHARA, Seiichi) [JP/JP]; 〒9402188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1 国立大学法人長岡技術科学大学内 Niigata (JP). 五十野 善信 (ISONO, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒9402188 新潟県長岡市

上富岡町 1603-1 国立大学法人長岡技術科学大学内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 平木 祐輔, 外 (HIRAKI, Yusuke et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 4 丁目 3 番 20 号 神谷町 MT ビル 19 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

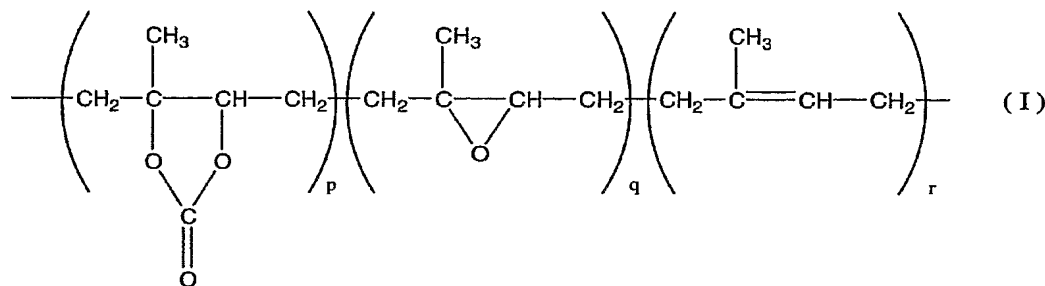
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NOVEL POLYMER COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 新規高分子化合物およびその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a novel polymer compound which is excellent in gas permeability and oil resistance. Further, this polymer compound is stable and excellent in formability. Also disclosed is a method for producing such a polymer compound. Specifically disclosed are a cyclic carbonate group-containing polymer compound represented by the formula (I) below and a method for producing such a polymer compound.

(57) 要約: 本発明は、ガス透過性や耐油性に優れ、安定で成形加工性に優れた新規高分子化合物およびその製造方法を提供することを目的とする。本発明は、次式 (I) で表される環状カーボネート基含有高分子化合物およびその製造方法に関する。

WO 2005/082943 A1

## 明 細 書

## 新規高分子化合物およびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、優れた物性を有する新規物質およびその製造方法に関する。

## 背景技術

天然ゴムは引張強さ、引裂強さ、タック等のゴム素材として要求される性質に  
10 バランス良く優れているが、ガス透過性や耐油性が劣ることが問題とされている。  
また天然ゴムは極性基を有していないために、ポリ塩化ビニル、クロロプレンゴ  
ム、アクリロニトリルブタジエンゴム等の極性基を有するポリマーとの親和性に  
劣り接着剤およびブレンドを調製する場合には組み合わせが限定されるという問  
題がある。

15 そこで天然ゴムをエポキシ化することにより、天然ゴムの優れた力学的性質や  
皮膜形性能を保持したままガス透過性や耐油性を付与することが行われている。  
またエポキシ化天然ゴムは極性基を有しているため極性基を有するポリマーとの  
組み合わせが容易である。

20 しかしながら、エポキシ化天然ゴム中のエポキシ基の開環により分子間架橋が  
生じてゲル分が形成される。この現象は特に、エポキシ化天然ゴムが液状化され  
ている場合に顕著になる。このようにエポキシ化天然ゴムは不安定であり成形加  
工性が劣るという問題がある。

25 なお、この出願に係る発明に関連する先行技術文献情報としては特開 2 0 0 2  
ー 5 3 5 7 3 号公報がある。特開 2 0 0 2 ー 5 3 5 7 3 号公報にはエポキシ基を  
有するアルキレンオキシドと超臨界二酸化炭素とを反応させ、アルキレンカーボ  
ネートを製造する方法が開示されている。

## 発明の開示

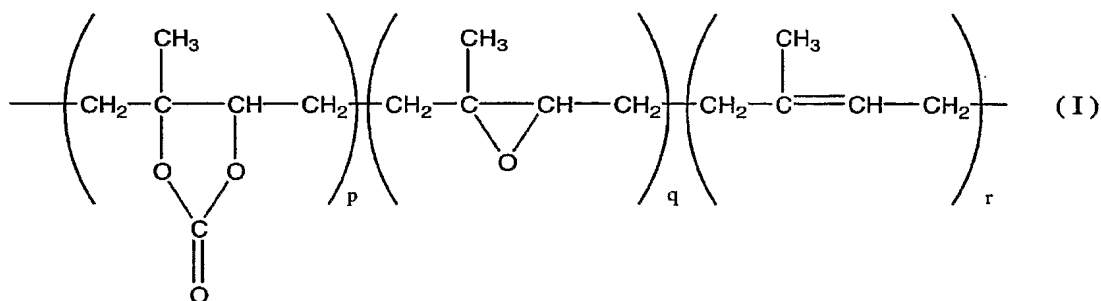
発明が解決しようとする課題

本発明は、エポキシ化天然ゴムの優れた性質を保持しつつ不利な性質を克服することを目的とする。すなわち本発明は、ガス透過性や耐油性に優れ、安定で成形加工性に優れた新規高分子化合物およびその製造方法を提供することを目的とする。

5

課題を解決するための手段

(1) 次式 (I)



- 10 [式中、p、qおよびrはそれぞれ各モノマーユニットのモル組成比を表し、pは0を越える数であり、qおよびrはそれぞれ0以上の数であり、p、qおよびrの和は1以下である]

で表される環状カーボネート基含有高分子化合物。

- 15 (2) 天然ゴムをエポキシ化する第1の工程と、前記第1の工程により得られたエポキシ化天然ゴムを超臨界二酸化炭素と反応させる第2の工程とを含む、上記(1)に記載の環状カーボネート基含有高分子化合物の製造方法。

(3) 前記第2の工程が、極性有機溶媒および／またはイオン性液体の存在下で行われることを特徴とする、上記(2)に記載の方法。

- 20 (4) 前記極性有機溶媒が、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドおよびN-メチルピロリドンからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする、上記(3)に記載の方法。

(5) 前記イオン性液体が、3-メチル-1-オクチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートおよび1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンサルフェートからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする、上記（3）に記載の方法。

（6） 前記第2の工程において、反応温度が50℃～200℃であることを特徴とする、上記（2）～（5）のいずれかに記載の方法。

（7） 前記第2の工程において、超臨界二酸化炭素の圧力が5～20MPaであることを特徴とする、上記（2）～（6）のいずれかに記載の方法。

10 （8） 前記第2の工程において、反応時間が0.5～20時間であることを特徴とする、上記（2）～（7）のいずれかに記載の方法。

#### 発明の効果

本発明により、ガス透過性や耐油性に優れ、安定で成形加工性に優れた新規高分子化合物およびその製造方法が提供される。

本明細書は、本願の優先権の基礎である特願2004-56275号の明細書及び／又は図面に記載された内容を包含する。

#### 20 図面の簡単な説明

図1は、上から順に、市販のプロピレンカーボネート、実施例1の生成物（カーボネート化液状化エポキシ化脱タンパク質化天然ゴムラテックス）、および天然ゴムラテックスの赤外線吸収スペクトルを示す。

図2Aは、上から順に、市販のプロピレンカーボネート、実施例2の生成物（環状カーボネート化天然ゴム）、および液状エポキシ化天然ゴムの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す。図2Bはプロピレンカーボネートの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの帰属を示す。図2Cは環状カーボネート化天然ゴムおよび液状エポキシ化天然ゴムの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの帰属を示す。

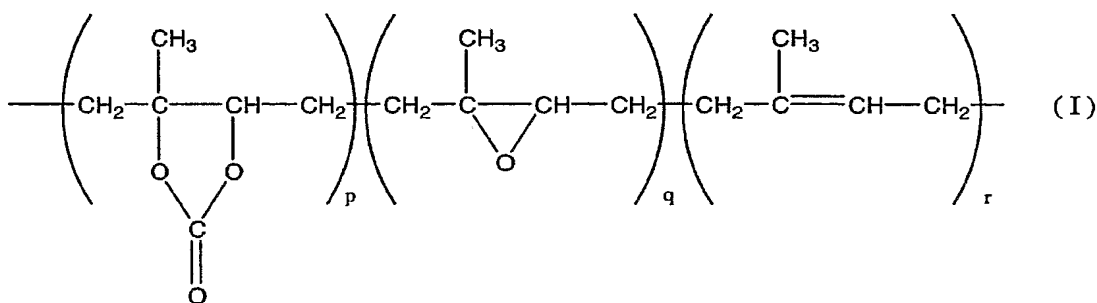
図 3 A は、上から順に、市販のプロピレンカーボネート、実施例 2 の生成物（環状カーボネート化天然ゴム）、および液状エポキシ化天然ゴムの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。図 3 B はプロピレンカーボネートの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの帰属を示す。図 3 C は環状カーボネート化天然ゴムおよび液状エポキシ化天然ゴムの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの帰属を示す。

図 4 は、実施例 2 の生成物（環状カーボネート化天然ゴム）の  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  シフト相関 NMR スペクトルを示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

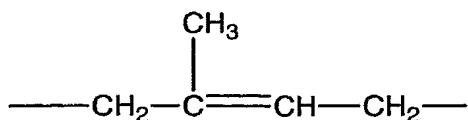
本発明は、次式 (I)



[式中、p、q および r はそれぞれ各モノマーユニットのモル組成比を表し、p は 0 を越える数であり、q および r はそれぞれ 0 以上の数であり、p、q および r の和は 1 以下である]

で表される、新規の環状カーボネート基含有高分子化合物に関する。式 (I) において、p、q および r の和は好ましくは 1 である。上記高分子化合物の重合度は 2 ~ 100,000、より好適には 10 ~ 10,000、最も好適には 10 ~ 2,000 である。

なお、式 (I) 中の、



で表わされるモノマーユニットは、シス体であってもトランス体であってもよい。式 (I) で表わされる高分子化合物の一分子中にシス体とトランス体が混在していてもよい。

上記高分子化合物はブロック共重合体であってもランダム共重合体であってもよいが、天然ゴムを出発原料として以下に詳述する本発明の製造方法で製造された場合は通常はランダム共重合体となる。

本発明の高分子化合物は安定な極性基であるカーボネート基を含有しているため、高分子間の架橋反応が起こりにくくゲル分が形成され難いため、従来のエポキシ化天然ゴムと比較して安定性および成形加工性に優れる。また、本発明の高分子化合物は従来のエポキシ化天然ゴムと同等のガス透過性、耐油性を有する。また、カーボネート基の極性はエポキシ基と同等であることから、本発明の高分子化合物は極性基を有するポリマーと自由に組み合わせて使用することができる。更にまた本発明の高分子化合物はイオン伝導性および光学異方性を有すると期待される。なお、上記の特許文献 1 には、アルキレンオキシドのエポキシ基をカーボネート基に変換する技術が開示されているに過ぎず、カーボネート基を有する本発明の高分子化合物がかかる有利な効果を奏するものであることは一切言及されていない。

本発明の高分子化合物はイオン伝導性を有している可能性があり、本発明の高分子化合物と 1 種以上の電解質塩とを組み合わせることにより高分子電解質を調製することができる可能性がある。電解質塩は、高分子電解質の使用目的に応じて適宜選択すればよく、例えばリチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド (LiTFSI)、過酸化リチウム ( $\text{LiClO}_4$ ) などの全てのリチウム塩を使用することができる。またかかる高分子電解質は更に非水溶媒を含んでいてもよく、非水溶媒は、高分子電解質の使用目的に応じて適宜選択すればよく、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどを使用することができる。こうして得られた高分子電解質は、室温での高いイオン伝導性と優れた加工性を有する高分子電解質となると期待される。

上記化合物は、天然ゴムまたは適当な処理（加硫化、脱タンパク質化など）が施された天然ゴムをエポキシ化する第 1 の工程と、前記第 1 の工程により得られ

たエポキシ化天然ゴムを超臨界二酸化炭素と接触させて反応させる第2の工程とを含む方法により製造される。このように本発明の化合物は、天然ゴムというバイオマスから製造することができるとともに、超臨界二酸化炭素を使用することにより廃水処理が困難な金属系触媒の使用量を低減することができることから、

5 自然環境の保護という点からも好ましい。また、ゴムノキの成長段階で大気中の二酸化炭素が吸収されるとともに、本発明によりゴムノキに由来する天然ゴムに更に二酸化炭素が吸収されることから、本発明は地球温暖化の原因となる大気中の二酸化炭素を吸収するという点からも好ましい。

本発明において「天然ゴム」という用語は通常の意味で用いられ、例えば、天然

10 天然ゴムラテックス、天然ゴムラテックスを通常の方法で凝固させ乾燥させて得られる生ゴム、生ゴムを通常の方法で加硫させて得られる加硫ゴムなどを意味するがこれらの意味に限定して解釈されるべきではない。天然ゴムはポリイソプレンを主成分とし、少量の樹脂、タンパク質、灰分を含有する。天然ゴムの主鎖に含まれる二重結合の少なくとも1部をエポキシ化し、該エポキシ化天然ゴムを超臨

15 界二酸化炭素と接触させて反応させることにより、上記式(I)で表される新規の環状カーボネート基含有高分子化合物を主成分とする混合物が得られる。こうして得られた混合物は、他に微量の成分(タンパク質等)を含み得るが、更なる精製を行わなくとも、上記の一般式(I)で表される化合物と同等の機能を有し、同様の用途に使用することができる。また、必要に応じて適宜精製を行うことが

20 できる。

本発明において「天然ゴムをエポキシ化する」とは、天然ゴムの主鎖中の二重結合の少なくとも1部をエポキシ化することを指す。該第1の工程は、一般に知られているエポキシ化方法、例えば、過蟻酸、過酢酸(通常は、過酸化水素と蟻酸、酢酸とから事前に調製する)などのエポキシ化剤を用いる方法や、オスミウ

25 ムの塩、タングステン酸などの触媒および溶媒の存在下で過酸化水素を用いてエポキシ化する方法、によっても行うことができる。

第1の工程によるエポキシ化率は、好適には1~100モル%、より好適には20~100モル%、最も好適には50~100モル%である。

続いて、前記第 1 の工程により得られたエポキシ化天然ゴムを超臨界二酸化炭素と接触させる第 2 の工程を行うことにより、前記第 1 の工程で導入されたエポキシ基を環状カーボネート基に変換する。

第 2 の工程は、極性有機溶媒および／またはイオン性液体の存在下で行われることが好ましい。使用できる極性有機溶媒としては、例えば、アミド基を有する N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミドまたは N-メチルピロリドン、テトラメチル尿素もしくは N, N-ジメチルエチレン尿素、またはスルフィニル基を有するジメチルスルホキシドなどが挙げられ、特に、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミドまたは N-メチルピロリドンが好ましい。使用できるイオン性液体としては、例えば 3-メチル-1-オクチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートまたは 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンサルフェートが好ましい。極性有機溶媒および／またはイオン性液体を使用した場合、廃水処理が困難となる金属系触媒を使用しなくとも環状カーボネート基の導入が進むため好ましい。

第 2 の工程は、反応温度が 50℃～200℃で行われることが好ましく、より好ましくは、90～180℃で行われる。反応温度がこの範囲内である場合には、エポキシ化天然ゴムの主鎖の切断が抑制されエポキシ基の開環が選択的に進行するので、二酸化炭素によるカーボネート化反応が選択的に進行する。

第 2 の工程では、二酸化炭素の圧力が 5～25MPa であることが好ましく、5～20MPa であることがより好ましく、5～15MPa であることが最も好ましい。反応圧力がこの範囲内である場合には二酸化炭素濃度が十分に高いので、エポキシ基が開環すると直ちに二酸化炭素とのカーボネート化反応が進行し、副反応は進行し難くなる。

第2の工程では、反応時間が0.5～20時間であることが好ましい。反応時間がこの範囲内である場合には、エポキシ基と二酸化炭素とのカーボネート化反応は十分に進行し、且つ、副反応の進行は少ない。

更にまた、本発明に出発原料として使用する天然ゴムは、エポキシ化を行う第1の工程の前に脱タンパク質化されることがより好ましい。脱タンパク質化天然ゴムを用いて製造された本発明の新規高分子化合物は、天然ゴム独特の臭いがなく、また残存するタンパク質の酸化による着色も起こらないため、生活用品や介護用品などの身近に使われる製品や人目に晒される製品への使用に好適であり、また、残留タンパク質による即時性アレルギーの恐れがないため人体に接触する製品への使用に好適である。更にまた、脱タンパク質化天然ゴムを用いて製造された本発明の新規高分子化合物は、貯蔵時に副反応を起こす可能性のある非ゴム成分が含まれていないので安定性が高く好適である。天然ゴムを脱タンパク質化する方法は特に限定されないが、例えば、天然ゴムラテックス中にアルカリプロテアーゼ等のタンパク質分解酵素と界面活性剤とを加えてタンパク質分解処理を施した後に遠心分離処理等によりラテックスを十分に洗浄する方法（特開平6-56902号公報を参照されたい）を用いることができる。また下記実施例に示すように、天然ゴムラテックスに界面活性剤を添加し続いてタンパク質変成剤を添加してタンパク質を変成させてから変成タンパク質を除去することにより、ほぼ完全に天然ゴムラテックスを脱タンパク質化する方法を用いることもできる。

本発明の高分子化合物の製造方法において、出発原料である天然ゴムまたは中間体であるエポキシ化天然ゴムが液状化されていてもよい。例えば、天然ゴムを通常の方法で解重合して液状化し、得られた液状化天然ゴムをエポキシ化（第1の工程）し、得られた液状化エポキシ化天然ゴムをカーボネート化（第2の工程）する方法、または、天然ゴムをエポキシ化（第1の工程）し、得られたエポキシ化天然ゴムを解重合して液状化し、得られた液状化エポキシ化天然ゴムをカーボネート化（第2の工程）する方法、により本発明の高分子化合物を製造することができる。

更にまた、本発明の実施形態としては、脱タンパク質化天然ゴムを使用する上述の形態と、高分子化合物を液状化する上述の形態とを組み合わせてもよい。

## 実施例 1

### 式 (I) の化合物の製造

#### (i) 天然ゴムラテックスの脱タンパク質化

- 5 原料ラテックスとして、ゴムノキから採取後 2 日経過したアンモニア未処理の天然ゴムラテックスを使用し、これをゴム分の濃度が 30 重量%となるように希釈した。このラテックスのゴム分 100 重量部に対してアニオン界面活性剤ラウリル硫酸ナトリウム (SLS) 1.0 重量部を添加し、ラテックスを安定化させた。次いで、このラテックスのゴム分 100 重量部に対して変成剤として尿素 0.2 重量部を添加し、60℃で 60 分間静置することにより変成処理を行なった。

- 上記変成処理を完了したラテックスについて 13000rpm で 30 分間遠心分離処理を施した。こうして分離した上層のクリーム分を界面活性剤の 1 重量%水溶液にゴム分濃度が 30 重量%となるように分散し、2 回目の遠心分離処理を上記と同様にして行なった。更に、得られたクリーム分を界面活性剤の 1 重量%水溶液に再分散させることによって、脱タンパク質化天然ゴムラテックスを得た。

- この脱タンパク質化天然ゴムラテックスの窒素含量は 0.004 重量%、アレルギー濃度は  $1.0 \mu\text{g}/\text{ml}$  であった。窒素含量は RRIM 試験法 (Rubber Research Institute of Malaysia (1973). SMR Bulletin No. 7) による測定値である。アレルギー濃度は LEAP 法 (Latex ELISA for Allergenic Protein の略) による測定値である。

#### (ii) 脱タンパク質化天然ゴムラテックスのエポキシ化

(i) で得られた脱タンパク質化天然ゴムラテックス 100g にドデシル硫酸ナトリウム 1.5 重量%を加え、pH5 に調整した。これに 33v/v%過酢酸水溶液 50ml を加え、5~10℃の条件下で 3 時間攪拌した。

- 25 反応終了後、pH7 に調整し、エポキシ化脱タンパク質化天然ゴムラテックス 150ml を得た。エポキシ化率は 56%であった。エポキシ化率の測定は、 $^1\text{H}$ -NMR 測定により行なった。

#### (iii) エポキシ化脱タンパク質化天然ゴムラテックスの液状化

(ii) で得られたエポキシ化脱タンパク質化天然ゴムラテックスのうち 100ml を pH8 に調整し、過硫酸アンモニウム 1 phr (per hundred rubber の略。ゴム分 100 重量部当たりの試料部数) およびプロパナール 15 phr と混合した後、65℃の条件下で 10 時間振とうした。

- 5 反応終了後、試料をメタノールにより凝固した後、メタノールをデカンテーションにより除去した後、試料をトルエンに溶解させ、これを再度メタノールにより沈殿させた。この再沈操作を 3 回繰り返して、液状化エポキシ化脱タンパク質化天然ゴムラテックス 6.5g を得た。

#### (iv) 本発明の化合物の調製

- 10 (iii) で得られた液状化エポキシ化脱タンパク質化天然ゴムラテックス (エポキシ化率 56%) 1.5g と N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 48.5g (液状化エポキシ化脱タンパク質化天然ゴムラテックスに対して 66.4 倍のモル比) とを、サファイア窓付き SUS-316 製反応容器 (100ml 容量) に入れ、120℃に加熱した後、二酸化炭素を導入して 8 MPa の圧力に設定し、5 時間反応を行った。反応  
15 後、反応容器の冷却および放圧を行った。

続いてトルエン-メタノールによる再沈精製を行ない、生成物 0.85g を得た。

- 図 1 において、上記生成物の赤外線吸収スペクトル (IR スペクトル) を示す。また、比較のために、市販のプロピレンカーボネート (東京化成工業株式会社製) および天然ゴムラテックスの IR スペクトルも示す。本実施例の生成物は、  
20 出発原料である天然ゴムラテックスと比較して、 $1700\text{cm}^{-1}$  付近の  $\text{C}=\text{O}$  の伸縮振動に起因するピークが大きくなった。このことはすなわち本実施例の方法によりカーボネート基が導入されたことを意味する。

- このように本発明に係るカーボネート化液状化エポキシ化脱タンパク質化天然ゴムラテックスは、カーボネート基が導入されたため、化学的に安定な化合物と  
25 なった。従って本発明の化合物は成形加工性に優れた化合物であると言える。

#### 実施例 2

液状エポキシ化天然ゴムを超臨界二酸化炭素と LiBr 触媒存在下において 130℃、20MPa で 6 時間反応させることにより、環状カーボネート化された液状エポキシ化天然ゴム（「環状カーボネート化天然ゴム」と称する）を得た。

図 2 に、液状エポキシ化天然ゴム、環状カーボネート化天然ゴムおよび参照化合物としてのプロピレンカーボネートの  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを示す。超臨界二酸化炭素との反応生成物には 4.0ppm 付近に新たなシグナルが示された。参照化合物であるプロピレンカーボネートの  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルにも 3.5-5.5ppm 付近にカーボネート基に特徴的なシグナルが示された。図 3 に液状エポキシ化天然ゴム、環状カーボネート化天然ゴムおよびプロピレンカーボネートの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルをそれぞれ示す。液状エポキシ化天然ゴムのスペクトルには 61 および 64ppm 付近に 2 つのシグナルが示された。これらのシグナルは既報 (W. Klinkai, S. Kawahara, T. Mizuno, M. Yoshizawa, J. T. Sakdapipaniel, Y. Isono, H. Ohno, Eur. Polym. J., 39, 1707-1712 (2003)) に従ってエポキシ基のメチンおよび 4 級炭素にそれぞれ帰属した。環状カーボネート化することにより、74、75 および 150ppm 付近にシグナルが示され、61 および 64ppm のシグナルが小さくなった。参照化合物であるプロピレンカーボネートのスペクトルから、74、75 および 151ppm のシグナルは環状カーボネート基のメチンおよび 4 級炭素として帰属した。74、75 および 151ppm 付近のシグナルから、液状エポキシ化天然ゴムと超臨界二酸化炭素の反応により環状カーボネート化が進行したことが示された。図 4 に環状カーボネート化天然ゴムの  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  シフト相関 NMR スペクトルを示す。cis-1,4-イソプレン単位の  $^{13}\text{C}$  シグナルが対応する  $^1\text{H}$  シグナルと相関を示した。さらに、環状カーボネート基のメチン基に由来する 75ppm 付近のシグナルが 4.0ppm 付近の  $^1\text{H}$  シグナルと相関した。以上の結果から、 $^{13}\text{C}$  および  $^1\text{H}$ -NMR に示された 75 および 4.0ppm のシグナルは環状カーボネート基のメチン炭素およびメチンプロトンにそれぞれ帰属された。

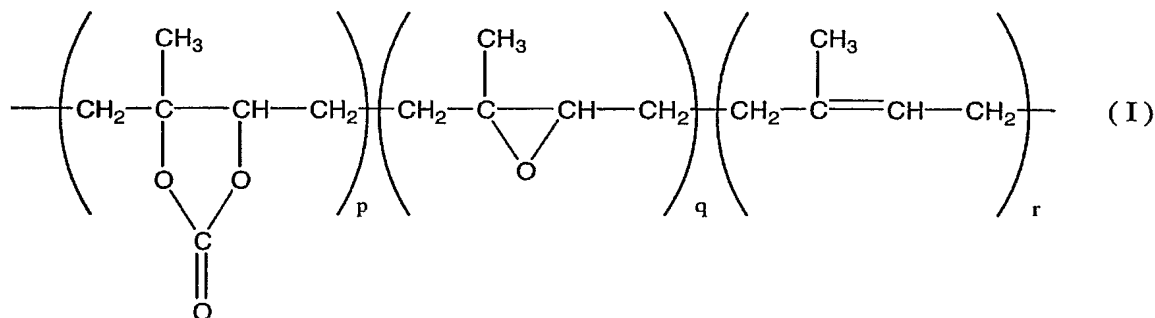
#### 産業上の利用の可能性

本発明により、ガス透過性や耐油性に優れ、安定で成形加工性に優れた新規高分子化合物およびその製造方法が提供される。

本明細書中で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願をそのまま参考として本明細書中にとり入れるものとする。

## 請 求 の 範 囲

## 1. 次式 (I)



- 5 [式中、p、qおよびrはそれぞれ各モノマーユニットのモル組成比を表し、pは0を越える数であり、qおよびrはそれぞれ0以上の数であり、p、qおよびrの和は1以下である]

で表される環状カーボネート基含有高分子化合物。

2. 天然ゴムをエポキシ化する第1の工程と、前記第1の工程により得られたエ  
10 ポキシ化天然ゴムを超臨界二酸化炭素と反応させる第2の工程とを含む、請求の  
範囲第1項に記載の環状カーボネート基含有高分子化合物の製造方法。

3. 前記第2の工程が、極性有機溶媒および／またはイオン性液体の存在下で行  
われることを特徴とする、請求の範囲第2項に記載の方法。

4. 前記極性有機溶媒が、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムア  
15 ミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドおよびN-メチル  
ピロリドンからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする、  
請求の範囲第3項に記載の方法。

5. 前記イオン性液体が、3-メチル-1-オクチルイミダゾリウムテトラフルオロ  
ボレート、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-ブ  
20 チル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイ  
ミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヘキ  
サフルオロホスフェートおよび1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロ

メタンサルフェートからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする、請求の範囲第3項に記載の方法。

6. 前記第2の工程において、反応温度が50℃～200℃であることを特徴とする、請求の範囲第2項に記載の方法。

5 7. 前記第2の工程において、超臨界二酸化炭素の圧力が5～20MPaであることを特徴とする、請求の範囲第2項に記載の方法。

8. 前記第2の工程において、反応時間が0.5～20時間であることを特徴とする、請求の範囲第2項に記載の方法。

図 1

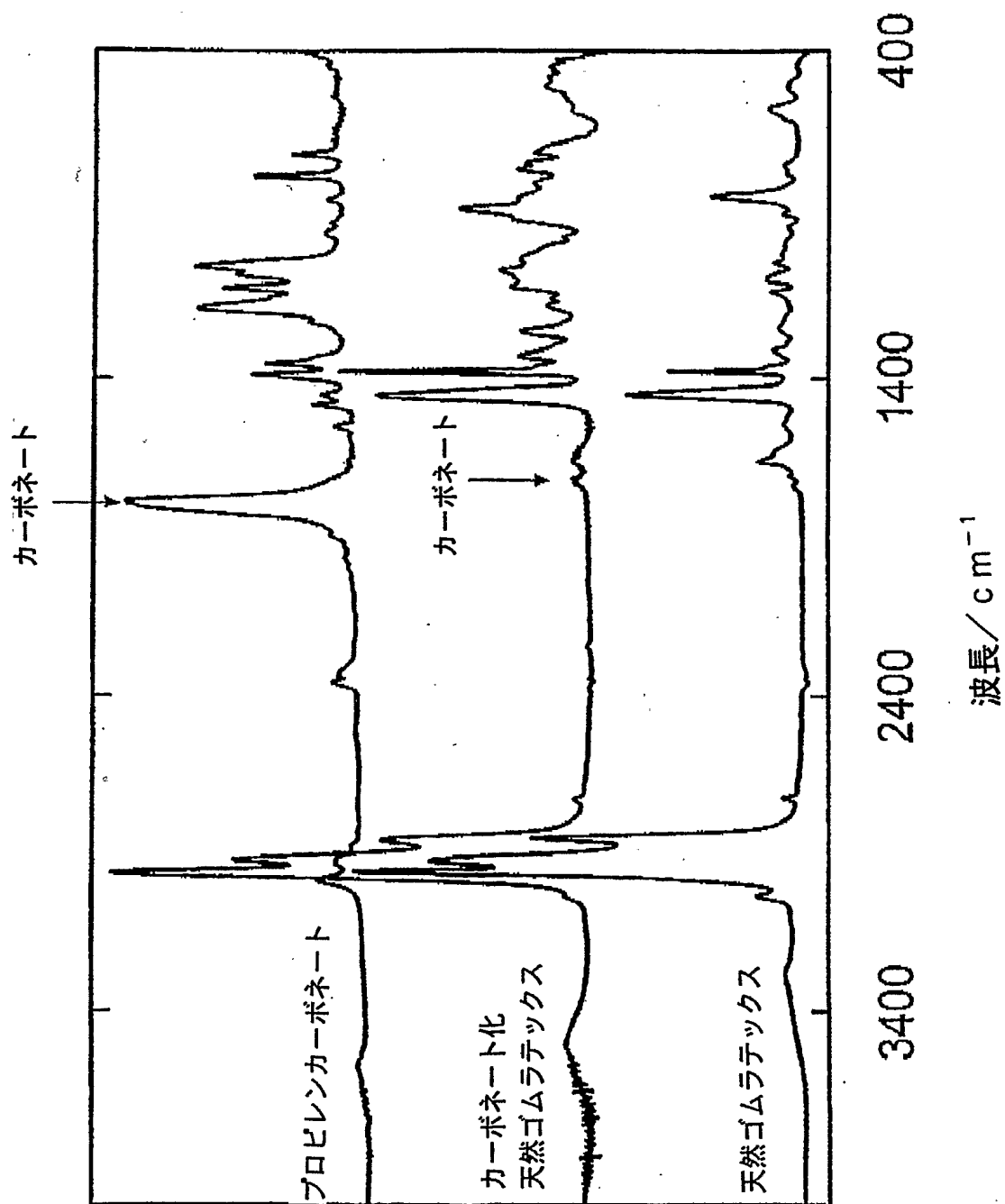


図 2 A

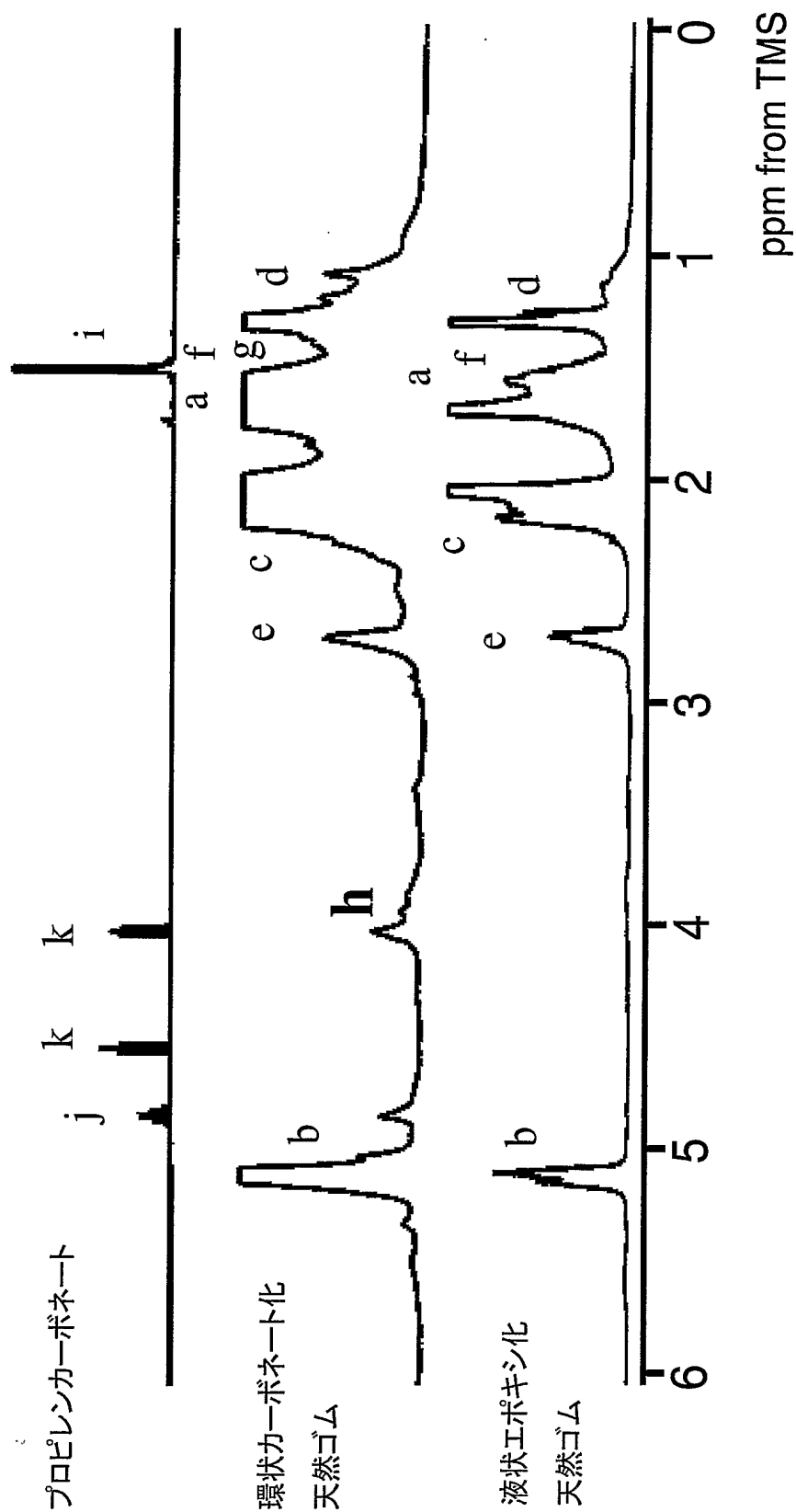


図 2 B

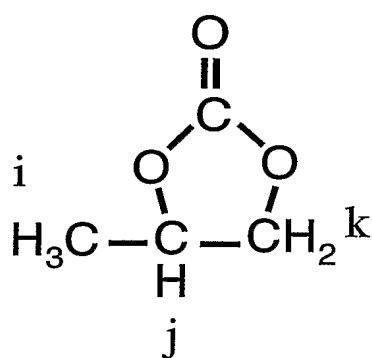


図 2 C

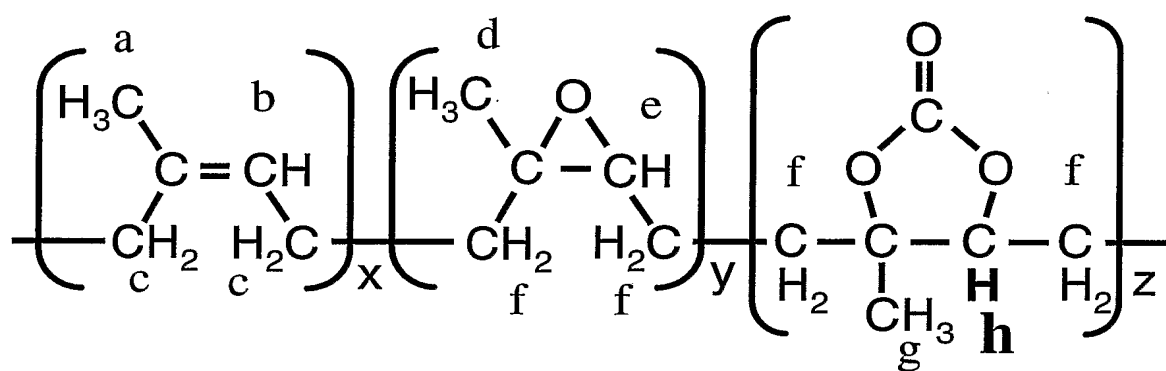
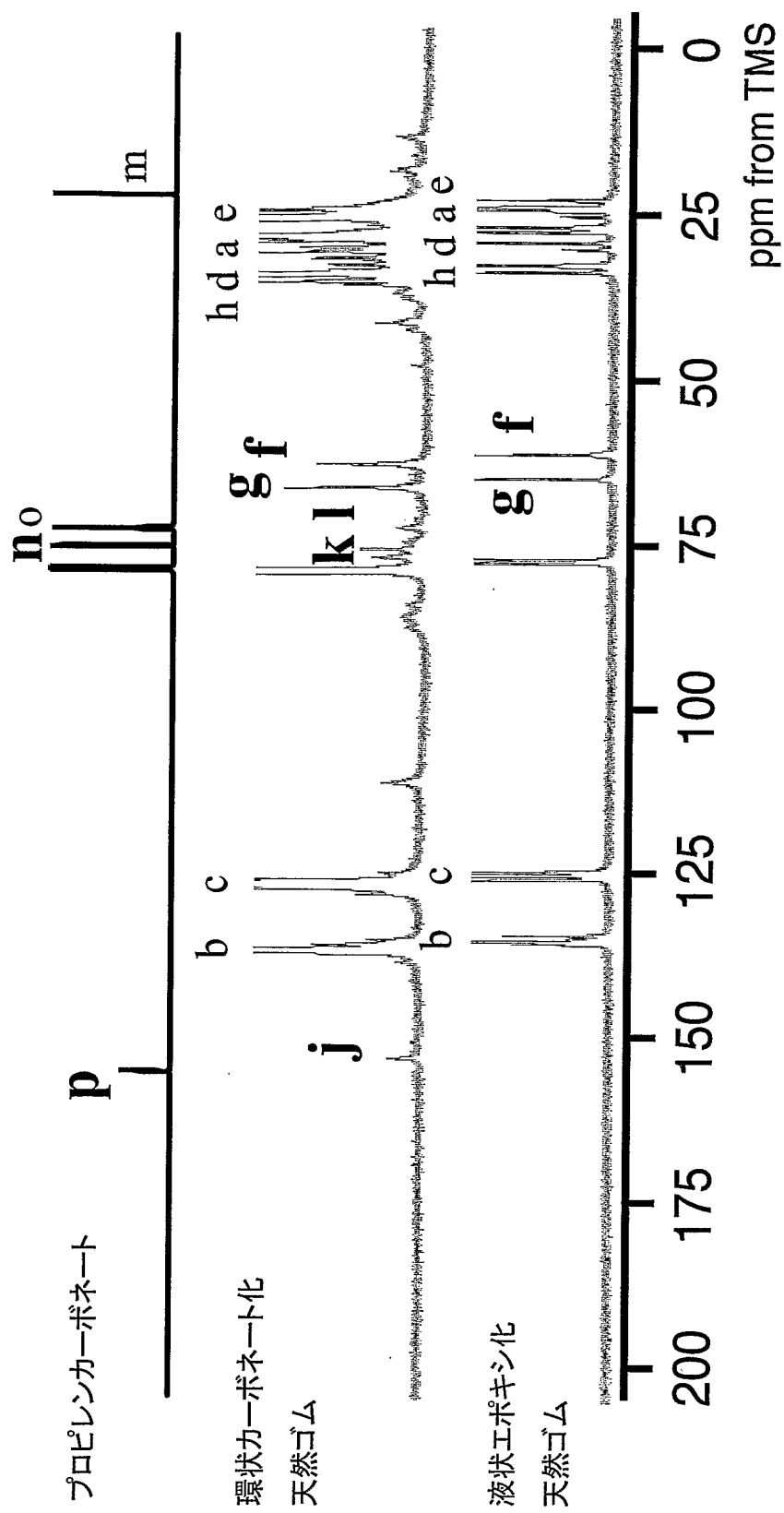


図 3 A



## 図 3 B

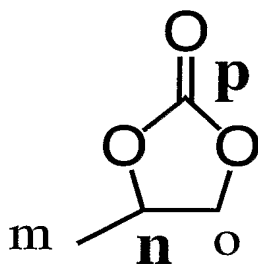


図 3 C

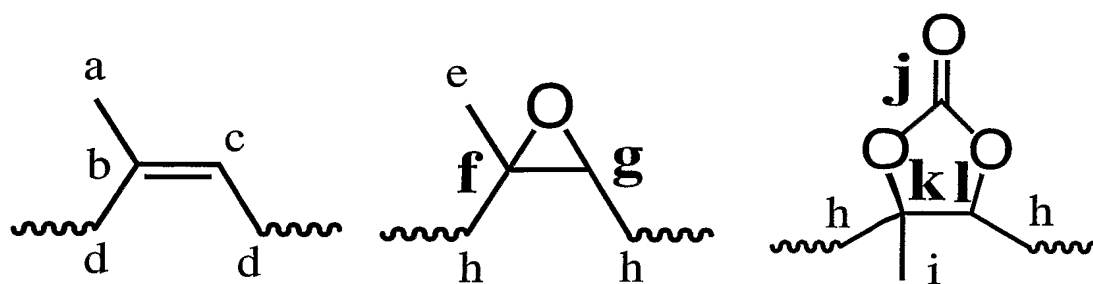
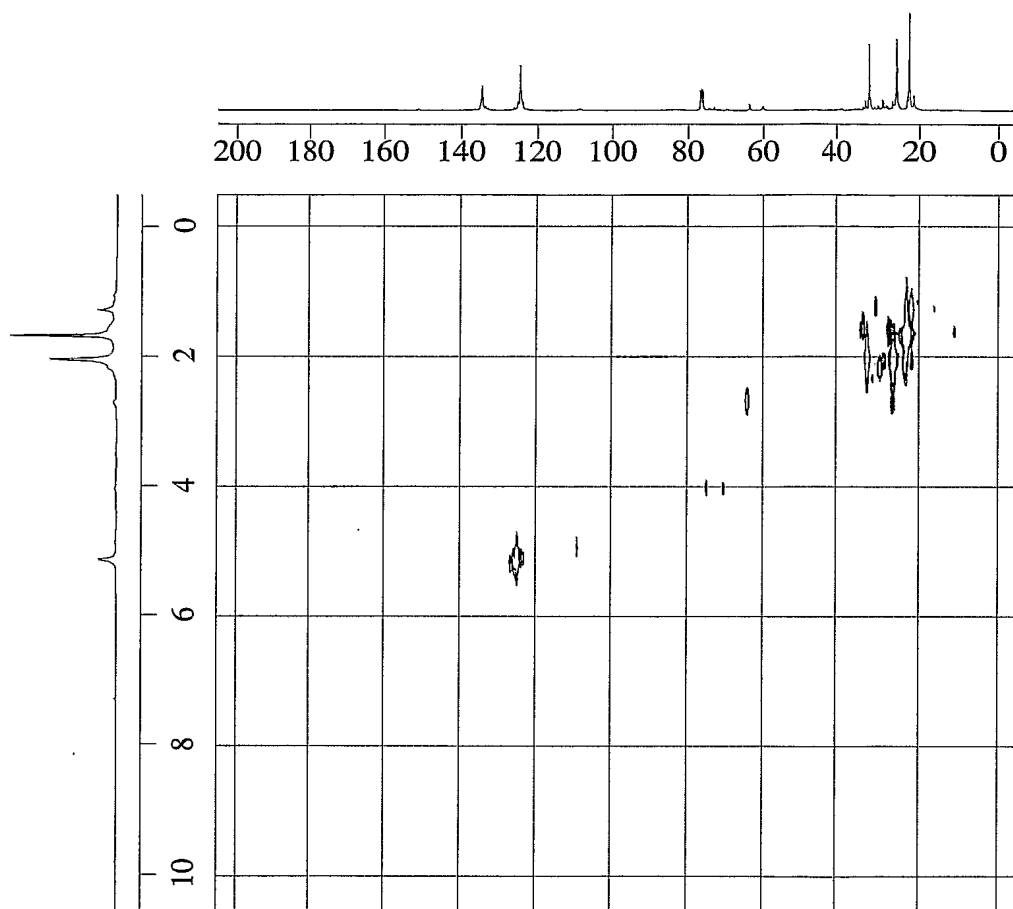


図 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C08C19/40, 19/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> C08C19/40, 19/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA(STN), JSTPlus(JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	SU 422262 A (USSR), 28 February, 1978 (28.02.78), Full text (Family: none)	1 2-8
Y	JP 2002-53573 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 19 February, 2002 (19.02.02), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0012] to [0016] (Family: none)	2-8
Y	Hajime KAWANAMI, Akiyoshi SASAKI, Yutaka IKUSHIMA, "Cho Rinkai Nisanka Tanso to Ion-Sei Ryutai o Mochiita Carbonate Gosei Kenkyu", The Society of Chemical Engineers, Japan Shuki Taikai Kenkyu Happyo Koen Yoshishu, Vol.35, 2002, page 391	2-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
20 May, 2005 (20.05.05)

Date of mailing of the international search report  
07 June, 2005 (07.06.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003814

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-209854 A (Ube Industries, Ltd.), 22 October, 1985 (22.10.85), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 61-136504 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 24 June, 1986 (24.06.86), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 2001-278913 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claims 1 to 6 (Family: none)	1-8
A	JP 3-505341 A (Mobil Oil Corp.), 21 November, 1991 (21.11.91), Claims 1 to 25 & WO 89/12651 A                      & US 4943383 A & EP 427742 A                        & DE 68927007 A & CA 1339374 A	1-8
P,A	JP 2004-107241 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 08 April, 2004 (08.04.04), Claims 1, 2, 4 (Family: none)	1-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08C19/40, 19/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08C19/40, 19/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN), JSTPlus(JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	SU 422262 A (USSR) 1978.02.28, 全文 (ファミリーなし)	1 2-8
Y	JP 2002-53573 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002.02.19, 請求項 1-6, [0012]-[0016] (ファミリーなし)	2-8
Y	川波肇、佐々木皇美、生島豊, 超臨界二酸化炭素とイオン性流体を用いたカーボネート合成研究, 化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集, Vol. 35, 2002, p. 391	2-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.05.2005

国際調査報告の発送日

07.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉宗 亜弓

4 J

3130

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 60-209854 A (宇部興産株式会社) 1985. 10. 22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 61-136504 A (旭電化工業株式会社) 1986. 06. 24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 2001-278913 A (ダイセル化学工業株式会社) 2001. 10. 10, 請求項 1-6 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 3-505341 A (モービル オイル コーポレーション) 1991. 11. 21, 請求の範囲 1-25 & WO 89/12651 A & US 4943383 A & EP 427742 A & DE 68927007 A & CA 1339374 A	1 - 8
PA	JP 2004-107241 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2004. 04. 08, 請求項 1, 2, 4 (ファミリーなし)	1 - 8